

DERWENT-ACC-NO: 1999-529954
DERWENT-WEEK: 200052
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Transparent, biaxially oriented polyester film with good barrier properties, used for packaging food etc. especially in metallized or ceramic-coated packaging

INVENTOR: BENNETT, C; HILKERT, G ; PEIFFER, H ; BENNET, C

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST DIAFOIL GMBH[FARH], MITSUBISHI POLYESTER FILM GMBH[MITSN]

PRIORITY-DATA: 1998DE-1013266 (March 25, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
KR 99078212 A	October 25, 1999	N/A	000	B32B 027/36
EP 945261 A2	September 29, 1999	G	007	B32B 027/36
DE 19813266 A1	September 30, 1999	N/A	000	C08L 067/02
JP 11314332 A	November 16, 1999	N/A	007	B32B 027/36

DESIGNATED-STATES: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC
MK N
L PT RO SE SI

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
KR 99078212A	N/A	1999KR-0010018	March 24, 1999
EP 945261A2	N/A	1999EP-0105344	March 16, 1999
DE 19813266A1	N/A	1998DE-1013266	March 25, 1998
JP 11314332A	N/A	1999JP-0075507	March 19, 1999

INT-CL_(IPC): B29D007/01; B32B027/06 ; B32B027/36 ; B65D065/40 ;
C08J005/18 ; C08J007/04 ; C08L067/02

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 945261A

BASIC-ABSTRACT: NOVELTY - Transparent, biaxially oriented polyester film comprising a thermoplastic polyester base layer with a diethylene glycol content of 0.9-3.0 wt% and outer layer(s) of polymer containing ethylene 2,6-naphthalate (EN) and ethylene terephthalate (ET) units, optionally with other diol and/or diacid units.

DETAILED DESCRIPTION - Transparent, biaxially oriented polyester film with (a) a base layer comprising at least 80 wt.% thermoplastic polyester with a diethylene glycol content of 0.9-3.0 (most preferably 1.2-1.8) wt.% and (b) at least one outer layer consisting of a polymer or mixture of polymers containing at least 40 wt.% EN units, up to 40 wt.% ET units and optionally up to 60 wt.% units derived from cycloaliphatic or aromatic diols and/or dicarboxylic acids.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for (a) similar film with a base layer as above, in which the outer layer contains at least 5 wt.% EN units, up to 40 wt.% ET units and optionally up to 60 wt.% other units as above, and the film itself shows a Tg2 value above that of the base layer and below that of the outer layer; (b) a process for

production of the film, comprising (a) coextrusion of the base layer and outer layer(s), (b) biaxial stretching and (c) thermal fixing.

USE - This is for the packaging of food and luxury foods etc., especially in metallized packaging or packaging with a ceramic surface coating (claimed).

ADVANTAGE - Transparent, biaxially oriented polyester film with very good gas-barrier properties, especially oxygen-barrier properties (in the uncoated state and even better after metallization or ceramic coating), combined with other good physical properties, especially tear strength and puncture resistance (if the diethylene content of the base layer polymer is kept within the range 0.9-3.0 wt%). This film is made by a simple, economical process and gives rise to no disposal problems (unlike PVDC-containing film).

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS:

**TRANSPARENT BIAXIAL ORIENT POLYESTER FILM BARRIER PROPERTIES
PACKAGE FOOD
CERAMIC COATING PACKAGE**

DERWENT-CLASS: A23 A32 A35 A92 P73 Q34

CPI-CODES: A05-E04E; A05-E05A; A11-B02A; A11-B07A; A11-C01A1; A12-P01A;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; R00930 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 F34 H0215 ;
H0317 ; P1978*R P0839 D01 D50 D63 F41 ; H0011*R ; S9999 S1285*R

Polymer Index [1.2]

018 ; ND01 ; ND07 ; Q9999 Q8560 Q8366 ; Q9999 Q7589*R ; N9999 N5981
N5970 ; N9999 N5925 N5914 ; N9999 N6166 ; B9999 B3747*R ; B9999
B4182 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4875 B4853 B4740 ; B9999 B4115
B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4397 B4240 ; K9847*R K9790 ; B9999 B5163
B5152 B4740 ; B9999 B5618 B5572 ; K9687 K9676 ; K9698 K9676 ; K9676*R
; K9416

Polymer Index [1.3]

018 ; Q9999 Q6780 ; K9574 K9483 ; N9999 N7090 N7034 N7023 ; N9999
N7147 N7034 N7023 ; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276 ; Q9999 Q7192
Q7114

Polymer Index [2.1]

018 ; G1456*R G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D11 D10 D20 D18 D32
D77 D50 D92 E22 ; G1456*R G1445 G4024 D01 D63 F41 F90 E00 D11 D10
D19 D18 D31 D76 D50 D90 E21 ; P1978*R P0839 D01 D50 D63 F41 ; S9999
S1285*R ; H0022 H0011

Polymer Index [2.2]



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 945 261 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.09.1999 Patentblatt 1999/39

(51) Int. Cl.⁶: B32B 27/36, B65D 65/40

(21) Anmeldenummer: 99105344.8

(22) Anmeldetag: 16.03.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 25.03.1998 DE 19813266

(71) Anmelder:
Mitsubishi Polyester Film GmbH
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Pfeiffer, Herbert, Dr.
55126 Mainz (DE)
• Bennet, Cynthia, Dr.
55232 Alzey (DE)
• Hilkert, Gottfried, Dr.
55291 Saulheim (DE)

(74) Vertreter:
Schweitzer, Klaus, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingaustrasse 190-196
65203 Wiesbaden (DE)

(54) **Polyesterfolie mit hoher Sauerstoffbarriere, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

(57) Offenbart ist eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 60 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß die Basisschicht einen Diethylenglykol-Gehalt im Bereich von 0.9 bis 3.0 Gew.-% aufweist.

EP 0 945 261 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und einer Deckschicht, die eine gute mechanische Stabilität besitzt. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Folie und ihre Verwendung.

[0002] In vielen Fällen wird bei Lebensmittelverpackungen eine hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen, Wasserdampf und Aromastoffen verlangt. Ein gängiges Verfahren, solche Verpackungen herzustellen, besteht darin, die dafür verwendeten Kunststofffolien mit Aluminium im Hochvakuum zu bedampfen bzw. zu metallisieren. Ein weiteres gängiges Verfahren besteht darin, die Folien mit keramischen Materialien, wie SiO_x , AlO_x oder M_xO_x zu beschichten. Die Sperrwirkung gegenüber den oben genannten Stoffen hängt im wesentlichen von der Art der Polymeren in der Folie und der Güte der aufgebrachten Sperrsichten ab. So haben metallisierte, biaxial orientierte Polyesterfolien eine sehr hohe Sperrwirkung gegenüber Gasen wie Sauerstoff und Aromastoffen. Aufgrund ihrer guten Sperreigenschaften werden mit metallisierten bzw. keramisch beschichteten Folien insbesondere Lebens- und Genussmittel verpackt, bei denen durch lange Lager- oder Transportzeiten die Gefahr besteht, daß im Falle einer nicht ausreichenden Barriere die verpackten Lebensmittel verderben, ranzig werden oder an Geschmack verlieren, beispielsweise bei Kaffee, fetthaltigen Snacks (Nüssen Chips u.a.) oder kohlsäurehaltigen Getränken (in Standbeuteln; engl: pouches). Zukünftig geht die Forderung der Verpackungsindustrie in Richtung einer noch höheren Barriere bei solchen beschichteten Folien. Andererseits gibt es Verpackungen, die eine geringe Barriere aufweisen müssen, aber transparent und preiswert sein sollen. Hier werden z.B. mit Polyvinylidenchlorid (PVDC) beschichtete Polypropylenfolien verwendet. Mit PVDC beschichtete Folien sind zwar transparent, aber die Beschichtung erfolgt - ebenso wie die Metallisierung - in einem zweiten Arbeitsgang, der die Verpackung wiederum deutlich verteuert. Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere (EVOH) zeigen ebenfalls eine hohe Sperrwirkung. Aber mit EVOH modifizierte Folien sind besonders stark gegenüber Feuchte empfindlich, was den Anwendungsbereich einschränkt. Wegen ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften sind sie zudem relativ dick, oder sie müssen kostenintensiv mit anderen Materialien laminiert werden. Außerdem sind sie nach Gebrauch problematisch zu entsorgen. Einige Rohstoffe sind zudem für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen ungeeignet bzw. nicht amtlich zugelassen.

[0003] Bei all diesen Verpackungen ist eine gute mechanische Stabilität gegenüber Einstichen oder Einstichen (puncture resistance) wichtig, um das Füllgut zu schützen.

[0004] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie zur Verfügung zu stellen, die sich einfach und preiswert herstellen läßt, die die guten physikalischen Eigenschaften der bekannten Folien besitzt und die

- unbeschichtet eine gute Sperrwirkung gegen Gase aufweist,
- nach der Metallisierung oder Beschichtung mit keramischen Materialien eine noch höhere Barriere besitzt, und
- eine gute Festigkeit gegenüber Einstich- oder Einrißverletzungen aufweist.

[0005] Gelöst wird die Aufgabe durch eine biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus (mindestens) einem thermoplastischen Polyester besteht und mindestens einer Deckschicht, wobei die Folie dadurch gekennzeichnet ist, daß die Deckschicht(en) aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht/bestehen, das mindestens 40 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und/oder bis zu 60 % Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der Diethylenglykolgehalt der Basisschicht im Bereich von 0.9 bis 3.0 %, bevorzugt 1.0 bis 2.0 % und besonders bevorzugt 1.2 bis 1.8 % liegt. Die erfindungsgemäße

Folie weist allgemein eine Sauerstoffpermeation von weniger als $80 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, bevorzugt weniger als $75 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d}$, besonders bevorzugt weniger als $70 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ bar d auf}$.

[0006] Bevorzugt ist eine Polyesterfolie, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 65 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 35 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Davon ist wiederum eine solche Polyesterfolie besonders bevorzugt, in der die Polymere der Deckschicht mindestens 70 Gew.-% an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und bis zu 30 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten enthalten. Die Deckschicht kann jedoch auch vollständig aus Ethylen-2,6-naphthalat-Polymeren bestehen.

[0007] Geeignete aliphatische Diole sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt (insbesondere Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol und Hexan-1,6-diol) oder verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, cycloaliphatische, gegebenenfalls heteroatomhaltige Diole mit einem oder mehreren Ring. Von den cycloaliphatischen Diolen sind Cyclohexandiole (insbesondere Cyclohexan-1,4-diol) zu nennen. Geeignete andere aromatische Diole entsprechen beispielsweise der Formel $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder SO_2- steht. Daneben sind auch Bisphenole der

Formel $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ gut geeignet.

[0008] Aromatische Dicarbonsäuren sind bevorzugt Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren (beispielsweise Naphthalin-1,4- oder 1,6-dicarbonsäure), Bisphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Diphenylacetylen-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure) oder Stilben-x,x'-dicarbonsäuren. Von den cycloaliphatischen Dicarbonsäuren sind Cyclohexanedicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure) zu nennen. Von den aliphatischen Dicarbonsäuren sind die ($\text{C}_3\text{-C}_{19}$)Alkandisäuren besonders geeignet, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0009] Diethylenglykol entsteht zwangsläufig in einer Nebenreaktion bei der Herstellung von Polyester aus Dicarbonsäuren und Ethylenglykol. Da Diethylenglykol ebenfalls ein Diol ist, wird es neben dem Ethylenglykol ebenfalls in die Polyesterkette eingebaut. Die Menge der so entstehenden Diethylenglykol-Einheiten in der Kette hängt von den Reaktionsbedingungen in der Polykondensation (Temperatur, Verweilzeit, Druck und Katalysator) ab. Andererseits ist es auch möglich, den Diethylenglykol-Gehalt des Polyesters für die Basischicht durch gezielte Zugabe von geringen Mengen Diethylenglykol zum Reaktionsgemisch zu steuern.

[0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Folie. Es umfaßt das

- Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
- biaxiale Verstrecken der Folie und
- Thermofixieren der verstreckten Folie.

[0011] Zur Herstellung der Deckschicht werden zweckmäßig Granulate aus Polyethylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat im gewünschten Mischungsverhältnis direkt dem Extruder zugeführt. Die beiden Materialien lassen sich bei etwa 300 °C und bei einer Verweilzeit von etwa 5 min aufschmelzen und extrudieren. Unter diesen Bedingungen können im Extruder Umesterungsreaktionen ablaufen, bei denen sich Copolymeren aus den Homopolymeren bilden.

[0012] Die Polymere für die Basischicht werden zweckmäßig über einen weiteren Extruder zugeführt. Etwa vorhandene Fremdkörper oder Verunreinigungen lassen sich aus der Polymerschmelze vor der Extrusion abfiltrieren. Die Schmelzen werden dann in einer Mehrschichtdüse zu flachen Schmelzfilmen ausgeformt und übereinander geschichtet. Anschließend wird der Mehrschichtfilm mit Hilfe einer Kühlwalze und gegebenenfalls weiteren Walzen abgezogen und verfestigt.

[0013] Die biaxiale Verstreckung wird im allgemeinen sequentiell oder simultan durchgeführt. Bei der sequentiellen Streckung wird vorzugsweise erst in Längsrichtung (d.h. in Maschinenrichtung) und anschließend in Querrichtung (d.h. senkrecht zur Maschinenrichtung)

verstreckt. Dies führt zu einer Orientierung der Molekülketten. Das Verstrecken in Längsrichtung läßt sich mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschiedenen schnell laufenden Walzen durchführen. Zum Querverstrecken benutzt man allgemein einen entsprechenden Kluppenrahmen. Bei der Simultanstreckung wird die Folie gleichzeitig in Längs- und in Querrichtung in einem Kluppenrahmen gestreckt.

[0014] Die Temperatur, bei der die Verstreckung durchgeführt wird, kann in einem relativ großen Bereich variieren und richtet sich nach den gewünschten Eigenschaften der Folie. Im allgemeinen wird die Längsstreckung bei 80 bis 130 °C und die Querstreckung bei 90 bis 150 °C durchgeführt. Das Längsstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 2,5:1 bis 6:1, bevorzugt von 3:1 bis 5,5:1. Das Querstreckverhältnis liegt allgemein im Bereich von 3,0:1 bis 5,0:1, bevorzugt von 3,5:1 bis 4,5:1. Sofern gewünscht, kann sich an die Querstreckung nochmals eine Längsstreckung und sogar eine weitere Querstreckung anschließen.

[0015] Bei der nachfolgenden Thermofixierung wird die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C gehalten. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise aufgewickelt.

[0016] Von großem Vorteil bei diesem Verfahren ist, daß dem Extruder Granulate zugegeben werden können, die die Maschine nicht verkleben.

[0017] Die Basischicht der Folie besteht bevorzugt zu mindestens 90 Gew.-% aus dem thermoplastischen

Polyester. Dafür geeignet sind Polyester aus Ethylenglykol und Terephthalsäure (= Polyethylenterephthalat, PET), aus Ethylenglykol und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat, PEN), aus 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan und Terephthalsäure (=

Poly(1,4-cyclohexanidimethylterephthalat, PCDT) sowie aus Ethylenglykol, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure und Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure (= Polyethylen-2,6-naphthalat-bibenzooat, PENBB). Besonders bevorzugt sind Polyester, die zu mindestens 90 mol.-%, bevorzugt

mindestens 95 mol.-%, aus Ethylenglykol- und Terephthalsäure-Einheiten oder aus Ethylenglykol- und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure-Einheiten bestehen. Die restlichen Monomereinheiten stammen aus anderen Diolen bzw. Dicarbonsäuren. Geeignete Diol-Comonomere sind beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, aliphatische Glykole der allgemeinen Formel $\text{HO-(CH}_2\text{)}_n\text{-OH}$, wobei n eine ganze Zahl von 3 bis 6 darstellt, verzweigte aliphatische Glykole mit bis zu 6 Kohlenstoff-Atomen, aromatische Diole der allgemeinen

Formel $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$, wobei X für $-\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2$, $-\text{O}$, $-\text{S}$ oder $-\text{SO}_2$ steht, oder Bisphenole der allgemeinen Formel $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ eingesetzt werden.

[0018] Die Dicarbonsäure-Comonomereinheiten leiten sich bevorzugt ab von Benzoldicarbonsäuren, Naphthalindicarbonsäuren, Biphenyl-x,x'-dicarbonsäuren (insbesondere Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure), Cyclohexanedicarbonsäuren (insbesondere Cyclohexan-1,4-

dicarbonsäure), Diphenylacetylen- x,x' -dicarbonsäuren (insbesondere Diphenylacetylen-4,4'-dicarbonsäure), Stilben- x,x' -dicarbonsäure oder (C_1-C_{16})Alkandicarbonsäuren, wobei der Alkanteil geradkettig oder verzweigt sein kann.

[0019] Die Herstellung der Polyester kann nach dem Umesterungsverfahren erfolgen. Dabei geht man von Dicarbonsäureestern und Diolen aus, die mit den üblichen Umesterungskatalysatoren, wie Zink-, Calcium-, Lithium- und Mangan-Salzen, umgesetzt werden. Die Zwischenprodukte werden dann in Gegenwart allgemein üblicher Polykondensationskatalysatoren, wie Antimontrioxid oder Titan-Salzen, polykondensiert. Die Herstellung kann ebenso gut nach dem Direktverestungsverfahren in Gegenwart von Polykondensationskatalysatoren erfolgen. Dabei geht man direkt von den Dicarbonsäuren und den Diolen aus. Bei der Herstellung der Polyester für die Basisschicht werden die Bedingungen (Katalysator, Temperatur, Verweilzeit und Druck und ggf. zugesetzte Diethylenglykol-Mengen) so gewählt, daß der resultierende Diethylenglykol-Gehalt im Bereich von 0.9 bis 3.0 Gew.-%, bevorzugt 1.0 bis 2.0 Gew.-% und besonders bevorzugt 1.2 bis 1.8 Gew.-% liegt.

[0020] Für die Verarbeitung der Polymere hat es sich als günstig erwiesen, die Polymere für die Basisschicht und die Deckschicht(en) so zu wählen, daß sich die Viskositäten der jeweiligen Polymerschmelzen nicht zu sehr unterscheiden. Im anderen Fall ist mit Fließstörungen oder Streifenbildung auf der fertigen Folie zu rechnen. Für die Beschreibung der Viskositätsbereiche der beiden Schmelzen wird eine modifizierte Lösungsmittelviskosität (SV-Wert oder solution viscosity) verwendet. Die Lösungsmittelviskosität ist ein Maß für das Molekulargewicht des jeweiligen Polymeren und korreliert mit der Schmelzviskosität. Je nach chemischer Zusammensetzung des verwendeten Polymeren ergeben sich andere Korrelationen. Für handelsübliche Polyethylenterephthalate, die sich zur Herstellung von biaxial orientierten Folien eignen, liegen die SV-Werte im Bereich von 600 bis 1000. Um eine einwandfreie Qualität der Folie zu gewährleisten, sollte der SV-Wert der Copolymeren für die Deckschicht im Bereich von 300 bis 900 liegen, vorzugsweise zwischen 400 und 900, insbesondere zwischen 500 und 700. Falls erwünscht, kann an den jeweiligen Granulaten eine Festphasenkondensation durchgeführt werden, um die benötigten Schmelzviskositäten der Materialien einzustellen. Allgemein gilt, daß sich die Schmelzviskositäten der Polymerschmelzen für Basis- und Deckschicht(en) um nicht mehr als den Faktor 5, vorzugsweise den Faktor 2 bis 3 unterscheiden sollten.

[0021] Die Polymere für die Deckschicht können auf 3 verschiedene Weisen hergestellt werden:

a) Bei der gemeinsamen Polykondensation werden Terephthalsäure und Naphthalin-2,6-dicarbonsäure gemeinsam mit Ethylenglykol in einem Reaktions-

kessel vorgelegt und unter Verwendung der üblichen Katalysatoren und Stabilisatoren zu einem Polyester polykondensiert. Die Terephthalat- und Naphthalat-Einheiten sind dann in dem Polyester statistisch verteilt.

b) Polyethylenterephthalat (PET) und Polyethylen-2,6-naphthalat (PEN) werden im gewünschten Verhältnis gemeinsam aufgeschmolzen und gemischt. Dies kann entweder in einem Reaktionskessel oder vorzugsweise in einem Schmelzkneter (Zweischneckenkneter) oder einem Extruder erfolgen. Sofort nach dem Aufschmelzen beginnen Umesterungsreaktionen zwischen den Polyestern. Zunächst erhält man Blockcopolymer, aber mit zunehmender Reaktionszeit - abhängig von der Temperatur und Mischwirkung des Rührelements - werden die Blöcke kleiner, und bei langer Reaktionszeit erhält man ein statistisches Copolymer. Allerdings ist es nicht nötig und auch nicht unbedingt vorteilhaft zu warten, bis eine statistische Verteilung erreicht ist, denn die gewünschten Eigenschaften werden auch mit einem Blockcopolymer erhalten. Anschließend wird das erhaltene Copolymer aus einer Düse herausgepreßt und granuliert.

c) PET und PEN werden als Granulat im gewünschten Verhältnis gemischt und die Mischung dem Extruder für die Deckschicht zugeführt. Hier findet die Umesterung zum Copolymer direkt während der Herstellung der Folie statt. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr wirtschaftlich ist. In der Regel werden mit diesem Verfahren Blockcopolymer erhalten, wobei die Blocklänge von der Extrusionstemperatur, der Mischwirkung des Extruders und der Verweilzeit in der Schmelze abhängt.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind 0,1 bis 20 Gew.-% der Polymere der Basisschicht identisch mit denen der Deckschicht. Diese werden der Basisschicht entweder direkt bei der Extrusion beigemischt oder sind automatisch in der Folie durch Regeneratzugabe enthalten. Der Anteil dieser Copolymeren in der Basisschicht ist so gewählt, daß die Basisschicht teilkristallinen Charakter aufweist.

[0023] In einer weiteren Ausführungsform umfaßt die Folie auf der der Deckschicht abgewandten Seite eine weitere Deckschicht aus Polyethylenterephthalat, die Pigmente enthält.

[0024] Die erfindungsgemäße Folie zeigt eine überraschend hohe Sauerstoffbarriere. Werden dagegen für die Deckschicht(en) Polymere verwendet, die weniger als 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und mehr als 40 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthalten, dann ist die Folie in manchen Fällen zwar etwas weniger durchlässig für Sauerstoff als eine Standardpolyesterfolie (die zu 100 Gew.-% aus Polyethylenterephthalat besteht), die Durchlässigkeit ist jedoch noch immer viel zu hoch. Es wurde sogar gefunden, daß die

Sauerstoffbarriere geringer ist als bei einer Standardpolyesterfolie, wenn die Deckschicht 30 bis 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und 60 bis 70 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthält. Selbst unter diesen Umständen kann jedoch eine Folie mit einer Deckschicht, die zwischen 5 und 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten und mehr als 40 Gew.-% Ethylenterephthalat-Einheiten enthält vorteilhaft sein, wenn die Sauerstoffbarriere für die betreffende Anwendung keine entscheidende Rolle spielt.

[0025] Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Folien dadurch aus, daß die Basisschicht einen Diethylenglykol-Gehalt im Bereich von 0,9 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 2,0 Gew.-% und besonders bevorzugt 1,2 bis 1,8 Gew.-% liegt. Wenn diese Grenzen eingehalten werden, haben die Folien gute mechanische Festigkeiten, insbesondere gegen Einstich und Einreißverletzungen.

[0026] Die Basisschicht und die Deckschicht(en) können zusätzlich übliche Additive, wie Stabilisatoren und Antiblockmittel, enthalten. Sie werden zweckmäßig dem Polymer bzw. der Polymermischung bereits vor dem Aufschmelzen zugesetzt. Als Stabilisatoren werden beispielsweise Phosphorverbindungen, wie Phosphorsäure oder Phosphorsäureester, eingesetzt. Typische Antiblockmittel (in diesem Zusammenhang auch als Pigmente bezeichnet) sind anorganische und/oder organische Partikel, beispielsweise Calciumcarbonat, amorphe Kieselsäure, Talk, Magnesiumcarbonat, Bariumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Lithiumphosphat, Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Aluminiumoxid, LiF, Calcium-, Barium-, Zink- oder Mangan-Salze der eingesetzten Dicarbonsäuren, Ruß, Titandioxid, Kaolin oder vermetzte Polystyrol- oder Acrylat-Partikel.

[0027] Als Additive können auch Mischungen von zwei und mehr verschiedenen Antiblockmitteln oder Mischungen von Antiblockmitteln gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Partikelgröße gewählt werden. Die Partikel können den einzelnen Schichten in den üblichen Konzentrationen, z.B. als glykolische Dispersion während der Polykondensation oder über Masterbatche bei der Extrusion zugegeben werden. Als besonders geeignet haben sich Pigmentkonzentrationen von 0,0001 bis 5 Gew.-% erwiesen. Eine detaillierte Beschreibung der Antiblockmittel findet sich beispielsweise in der EP-A 0 602 964.

[0028] Zur Einstellung weiterer gewünschter Eigenschaften kann die Folie corona- bzw. flammvorbehandelt und/oder beschichtet sein. Typische Beschichtungen sind haftvermittelnde, antistatisch, schlupverbessernd oder dehäsiv wirkende Schichten. Es bietet sich an, diese zusätzlichen Schichten über inline coating mittels wässriger Dispersionen vor der Quer verstreckung auf die Folie aufzubringen.

[0029] Die erfindungsgemäße Polyesterfolie enthält vorzugsweise noch eine zweite Deckschicht. Aufbau, Dicke und Zusammensetzung einer zweiten Deck-

schicht können unabhängig von der bereits vorhandenen Deckschicht gewählt werden, wobei die zweite Deckschicht ebenfalls die bereits genannten Polymere oder Polymermischungen enthalten kann, welche aber nicht mit der der ersten Deckschicht identisch sein müssen. Die zweite Deckschicht kann auch andere gängige Deckschichtpolymere enthalten.

[0030] Zwischen der Basisschicht und den Deckschicht(en) kann sich gegebenenfalls noch eine Zwischenschicht befinden. Sie kann aus den für die Basisschichten beschriebenen Polymeren bestehen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besteht sie aus dem für die Basisschicht verwendeten Polyester. Sie kann auch die beschriebenen üblichen Additive enthalten. Die Dicke der Zwischenschicht ist im allgemeinen größer als 0,3 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 15 µm, insbesondere 1,0 bis 10 µm.

[0031] Die Dicke der Deckschicht(en) ist im allgemeinen größer als 0,1 µm und liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 5 µm, insbesondere 0,2 bis 4 µm, wobei die Deckschichten gleich oder verschieden dick sein können.

[0032] Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Polyesterfolie kann innerhalb weiter Grenzen variieren und richtet sich nach dem beabsichtigten Verwendungszweck. Sie beträgt vorzugsweise 4 bis 100 µm, insbesondere 5 bis 50 µm, vorzugsweise 6 bis 30 µm, wobei die Basisschicht einen Anteil von vorzugsweise etwa 40 bis 90 % an der Gesamtdicke hat.

[0033] Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Herstellungskosten der erfindungsgemäßen Folie nur unwesentlich über denen einer Folie aus Standardpolyesterrohstoffen liegen. Die sonstigen verarbeitungs- und gebrauchsrelevanten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Folie bleiben im wesentlichen unverändert oder sind sogar verbessert. Daneben ist bei der Herstellung der Folie gewährleistet, daß das Regenerat in einem Anteil von bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Folie, wiederverwendet werden kann, ohne daß dabei die physikalischen Eigenschaften der Folie nennenswert negativ beeinflußt werden.

[0034] Die Folie eignet sich hervorragend zum Verpacken von Nahrungs- und Genüßmitteln.

[0035] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Methoden benutzt:

[0036] Die Messung der Sauerstoffbarriere erfolgte mit einem OX-TRAN 2/20 von Mocon Modern Controls (USA) entsprechend DIN 53 380, Teil 3.

[0037] Zur Bestimmung des SV-Wertes (SV = solution viscosity) wurde eine Polyester-Probe in einem Lösungsmittel (Dichloressigsäure) in einer Konzentration von 1,0 Gew.-% gelöst. Die Viskosität dieser Lösung sowie die Viskosität des reinen Lösungsmittels wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter gemessen. Aus den beiden Werten wurde der Quotient (= relative Viskosität η_{rel}) ermittelt, davon 1,000 abgezogen und

dieser Wert mit 1000 multipliziert. Das Resultat war der SV-Wert („solution viscosity“).

[0038] Die Bestimmung des DEG-Gehaltes von Polyester erfolgt mittels Gaschromatografie. Vier Gew.-% der Polyesterprobe wird in 1.5 n methanolischer Kalilauge unter Rühren so lange unter Rückfluß gekocht, bis die Probe vollständig verseift ist. Es wird ca. 0.1 Gew.-% eines geeigneten Standards, z.B. 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadekan, entweder vor oder nach der Verseifung genau dazugewogen. Die Natronlauge wird mit 20 bis 30%iger Salzsäure neutralisiert und die Lösung anschließend filtriert. Die Menge Diethylen glykol (Gew.-% bezogen auf die Polyesterprobe) wird mit einem Gaschromatographen mit FID-Detektor (z.B. Perkin-Elmer F20) bestimmt. Bedingungen:

Trägermaterial: Halopore F, 30/60 mesh
 Stationäre Phase: Carbowax 20 M
 Säule: 2 m, 2 mm Durchmesser, Glas
 Temperatur: 170 °C
 Trägergas: He 35 ml/Min.
 Hilfsgase: He₂, 35 ml/Min.
 Luft, 330 ml/Min.
 Einspritzmenge: 1 µl
 Eichlösungen: 0.5 Gew.-% Diethylen glykol in Ethylen glykol mit internem Standard
 1.5 Gew.-% Diethylen glykol in Ethylen glykol mit internem Standard

Patentansprüche

1. Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polymer oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 40 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und ggf. bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der Diethylen glykol-Gehalt der Basisschicht im Bereich von 0.9 bis 3.0 Gew.-%, bevorzugt 1.0 bis 2.0 Gew.-% und besonders bevorzugt 1.2 bis 1.8 Gew.-% liegt.
2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht mindestens 65 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%, an Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält.
3. Folie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Sauerstoffpermeation von weniger als 80 cm³/m² bar d, bevorzugt weniger als 75 cm³/m² bar d, besonders bevorzugt weniger als 70 cm³/m² bar d, aufweist.
4. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 0,2 bis 6 µm, vorzugsweise von 0,3 bis 5,5 µm, besonders bevorzugt von 0,3 bis 5,0 µm, aufweist.
5. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zweischichtig ist und aus der Basisschicht und der Deckschicht besteht.
6. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie dreischichtig ist und aus der Basisschicht und je einer Deckschicht auf beiden Seiten der Basisschicht besteht.
7. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Deckschichten pigmentiert ist.
8. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite mit einer Corona behandelt ist.
9. Folie gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf mindestens einer Seite in-line beschichtet ist.
10. Transparente, biaxial orientierte Polyesterfolie mit einer Basisschicht, die zu mindestens 80 Gew.-% aus einem thermoplastischen Polyester besteht, und mindestens einer Deckschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus einem Polyester oder einem Gemisch von Polymeren besteht, das mindestens 5 Gew.-% Ethylen-2,6-naphthalat-Einheiten enthält und bis zu 40 Gew.-% an Ethylen-terephthalat-Einheiten und ggf. bis zu 60 Gew.-% an Einheiten aus cycloaliphatischen oder aromatischen Diolen und/oder Dicarbonsäuren enthält, mit der Maßgabe, daß der T_{g2}-Wert der Polyesterfolie über dem T_{g2}-Wert der Basisschicht, aber unter dem T_{g2}-Wert der Deckschicht liegt.
11. Verfahren zur Herstellung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, umfassend die Schritte
 - a) Herstellen einer Folie aus Basis- und Deckschicht(en) durch Coextrusion,
 - b) biaxiales Verstrecken der Folie und
 - c) Thermofixieren der verstreckten Folie.
12. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Verpacken von Nahrungs- und Genussmitteln.

13. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren
der Ansprüche 1 bis 10 in einer metallisierten Ver-
packung.

14. Verwendung der Folie nach einem oder mehreren 5
der Ansprüche 1 bis 10 in einer Verpackung mit
einer keramischen Oberflächenbeschichtung.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7